Beiträge zur Kenntnis

der

Orthotoluolsulfinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt

von

Walter Voigtländer-Tetzner

aus

Schweizerthal.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Einleitung.

Durch den Aufschwung, welchen die Saccharinfabrikation in den letzten Jahren genommen hat, ist das o-Toluolsulfonchlorid ein zugängliches Präparat geworden. Es bot dieser Umstand die äussere Veranlassung, dasselbe zur Darstellung grösserer Mengen der o-Toluolsulfinsäure nach dem von R. Otto und R. Schiller[1] angegebenen Verfahren zu benutzen.

Die o-Toluolsulfinsäure ist die am wenigsten bekannte der drei Toluolsulfinsäuren. H. Limpricht[2] hat dieselbe gelegentlich einer Untersuchung der Sulfazide erhalten. Zu dem o-Toluolsulfazid gelangte er durch Diazotieren des o-Toluidins in alkoholischer, mit schwefliger Säure gesättigter Lösung. Das Sulfazid

---

[1]) Ber. IX, 1584.

[2]) Ber. 1887, 20, pag. 1239.

weniger Wasserzusatz in der gehörigen Konsistenz erhalten werden. Das Hinzugeben des öligen o-Toluolsulfonchlorides muss langsam geschehen, weil sich dasselbe durch die entstehende Reaktionswärme leicht verflüchtigt. Letzteres ist zumal der Fall, wenn das Chlorid auf der Oberfläche der Flüssigkeit bleibt; man verhindert dies am zweckmässigsten dadurch, dass man das Öl durch einen Scheidetrichter, dessen Mündung ungefähr 1 cm unter die Oberfläche der Flüssigkeit taucht, tropfenweise einfliessen lässt und während dessen für gutes Umrühren sorgt. Auf diese Weise bewirkt man eine sehr gleichmässige und allseitige Verteilung des Chlorides und einen ruhigen Verlauf der Reaktion.

Ist das Chlorid völlig eingetragen, so erwärmt man das Reaktionsgemisch noch einige Stunden bei Wasserbadtemperatur und fügt dann bis zur stark alkalischen Reaktion kohlensaures Natrium eventuell noch etwas Wasser hinzu. Nachdem man auf dem Wasserbade behufs völliger Umsetzung noch ca. 6 Stunden lang erwärmt hat, verdünnt man mit heissem Wasser, giebt durch ein Koliertuch, um von vorhandenem Zinkstaub und Zinkkarbonat zu trennen und filtriert nochmals. Den Rückstand laugt man wiederholt mit heissem Wasser aus, koliert und filtriert. Die klaren Filtrate vereinigt man, verdampft zur Trockene und erhält so einen gelblich gefärbten Rückstand, das rohe Natriumsalz der o-Toluolsulfinsäure. Dieses enthält noch überschüssiges Natriumkarbonat, sulfonsaures Salz und andere Unreinigkeiten.

Eine Reinigung des Produktes durch einfaches

Umkrystallisieren erwies sich als unmöglich, da das o-toluolsulfinsaure Natrium zu leicht wasser- und alkohollöslich ist. Infolgedessen wurde zur Reinigung die Abscheidung der freien o-Toluolsulfinsäure und die Zurückverwandlung derselben in das Natriumsalz benutzt.

Dazu wurde die konzentrierte Lösung des unreinen Salzes in Wasser mit konzentrierter Salzsäure im Überschuss versetzt, wodurch die freie o-Toluolsulfinsäure als gelbes Öl ausgefällt wurde. Bei längerem Stehen sammelt sich das Öl am Boden des Gefässes an, beginnt allmählich zu erstarren und lässt sich dann auf mechanischem Wege von der Flüssigkeit trennen. Die letzten Reste wurden derselben durch Ausschütteln mit Äther entzogen.

Die so gewonnene Sulfinsäure wird, in wenig Wasser suspendiert, langsam mit Sodalösung neutralisiert. Dabei muss Wärmezufuhr vermieden werden, da sonst zu grosse Mengen eines braunen, dicken Öles als Nebenprodukt entstehen, welche die Ausbeute an sulfinsaurem Natrium sehr beeinträchtigen.

Bei Innehaltung der angegebenen Vorsichtsmassregel wurden aus 100 g Sulfonchlorid 75 g Natriumsalz in unkrystallisiertem Zustande (55 g in Krystallen) erhalten.

Die Lösung des Natriumsalzes wurde durch Absetzenlassen und Ausäthern von dem öligen Nebenprodukte befreit. Letzteres lieferte, in heissem Alkohol aufgenommen, lange, weisse Nadeln neben einem bräunlichen Öl, welches bei längerem Stehen allmählich eben-

falls zu Krystallen erstarrte. Diese sowohl wie die ersteren hatten den Schmelzpunkt 95—96°.

Analyse I.

0,2382 g Substanz gaben 0,5270 g CO_2 = 0,1437 g C = **60,34 %** C und 0,1106 g H_2O = 0,0123 g H = **5,16 %** H.

Analyse II.

0,1673 g Substanz gaben 0,2826 g $BaSO_4$ = 0,0388 g S = **23,19 %** S.

Diese analytischen Resultate stimmen auf die Formel $C_{14}H_{14}S_2O_2$. Es soll auf diesen Körper weiter unten näher eingegangen werden; es lag die Vermutung nahe, dass er ein Zersetzungsprodukt der o-Toluolsulfinsäure ist.

Die von dem Nebenprodukt befreite Lösung von o-toluolsulfinsaurem Natrium wurde nochmals filtriert und zur Krystallisation verdampft. Infolge der grossen Wasserlöslichkeit des o-toluolsulfinsauren Salzes bietet die Krystallisation grosse Schwierigkeiten, doch gelingt es schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisieren, das Salz in Form tafelförmiger, glasglänzender Krystallblättchen zu erhalten. Bei längerem Liegen an der Luft verlieren sie ihren Glanz und nehmen ein verwittertes Aussehen an, ein Umstand, welcher auf den Gehalt von Krystallwasser hinweist. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und 95 %igem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, Äther und Benzol.

Analyse I.

0,4461 g Salz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,1276 g H_2O = **28,6 %** H_2O.

0,3185 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben beim Abrauchen mit konz. Schwefelsäure 0,1253 g Na_2SO_4, entsprechend 0,0421 g Natrium = **12,74 % Na.**

Analyse II.

0,4591 g Salz verloren 0,1320 g H_2O = **28,75 % H_2O.**

0,3271 g trocknes Salz lieferten 0,1302 g Na_2SO_4 = 0,0406 g Na = **12,9 % Na.**

Die Formel $C_7H_7SO_2Na$ verlangt 12,92 % Na; während, auf 4 Moleküle Krystallwasser berechnet, der Gehalt an H_2O 28,80 % beträgt.

Die nachstehend verzeichneten Salze der o-Toluolsulfinsäure wurden dem Natriumsalz analog aus einer Sulfinsäure und den betreffenden Karbonaten dargestellt.

II.

o-Toluolsulfinsaures Baryum.

$(C_7H_7SO_2)_2Ba + 3\,H_2O$.

Man stellt das Baryumsalz am besten dadurch dar, dass man die freie Sulfinsäure in Wasser einträgt, in welchem kohlensaures Baryum suspendiert ist. Der unveränderte kohlensaure Baryt wird abfiltriert und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Man erhält das Baryumsalz in Form weisser Krystalle, welche zu warzenförmigen Gruppen vereinigt sind. Das Salz löst sich leicht in Wasser; bei längerem Liegen an der Luft oder Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure verliert es leicht sein Krystallwasser.

Analyse I.

0,3871 g verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0409 g H_2O = **10,56 % H_2O.**

0,3271 g des wasserfreien Salzes gaben nach dem Abrauchen mit konz. Schwefelsäure 0,1805 g $BaSO_4$ = 0,1061 g Ba = **30,72 % Ba.**

Analyse II.

0,3348 g Substanz verloren 0,0355 g H_2O = **10,61 % H_2O.**

0,2993 g des wasserfreien Salzes gaben 0,1571 g $BaSO_4$ = 0,0924 g Ba = **30,86 % Ba.**

Diese durch die Analyse gefundenen Resultate stimmen zu der Formel $(C_7H_7SO_2)_2Ba + 3H_2O$ = $C_{14}H_{14}S_2O_4Ba + 3H_2O$, welche 10,77 % Krystallwasser verlangt, während dem trockenen Salz ein Baryumgehalt von 30,65 % entspricht.

Dieses Salz stimmt mit dem von H. Limpricht beschriebenen[1], in der Einleitung erwähnten o-toluolsulfinsaurem Baryum überein.

III.

o-Toluolsulfinsaures Strontium.

$(C_7H_7SO_2)_2Sr + 3H_2O$.

Analog dem Baryumsalze stellt man das Strontiumsalz aus freier Sulfinsäure und in Wasser suspendiertem kohlensauren Strontium dar.

Das Salz bildet ein weisses, aus kleinen Krystallen

[1]) Ber. 1887, 20, pag. 1239.

bestehendes Pulver. Es löst sich leicht in Wasser und ist unlöslich in Alkohol. Auch dieses Salz verliert leicht sein Krystallwasser.

Analyse.

0,2635 g Salz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0214 g H_2O = **8,12 % H_2O.**

0,2421 g des getrockneten Salzes gaben nach dem Abrauchen mit konz. Schwefelsäure 0,1127 g $SrSO_4$ = 0,0677 g Sr = **22,21 % Sr.**

Die Formel

$(C_7H_7SO_2)_2Sr + 3H_2O = C_{14}H_{14}S_2O_4Sr + 3H_2O$

verlangt 8,28 % Krystallwasser; der Strontiumgehalt des wasserfreien Salzes beträgt 22,02 % Sr.

IV.

o-Toluolsulfinsaures Calcium.

$(C_7H_7SO_2)_2Ca + 3H_2O$.

Durch Neutralisieren der freien Sulfinsäure mit kohlensaurem Kalk erhält man das Calciumsalz derselben als ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser löslich und in Alkohol unlöslich ist und ebenfalls leicht geneigt ist, sein Krystallwasser abzugeben.

Analyse.

0,2977 g Salz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0284 g H_2O = **9,54 % H_2O.**

0,2693 g trockenes Salz lieferten beim Abrauchen mit konz. Schwefelsäure 0,1029 g $CaSO_4$ = 0,0302 g Ca = **11,23 % Ca.**

Die Formel

$(C_7H_7SO_2)_2Ca + 3H_2O = C_{14}H_{14}S_2O_4Ca + 3H_2O$

verlangt 9,53 % Krystallwasser, während dem wasserfreien Salze ein Calciumgehalt von 11,42 % Ca entspricht.

Das getrocknete Calciumsalz wurde ausserdem noch einer Elementaranalyse unterworfen und es ergaben sich dabei folgende Resultate:

Analyse I.

0,1847 g Salz lieferten 0,3231 g CO_2 = 0,0881 g C = **48,15 % C** und 0,0711 g H_2O = 0,0078 g H = **4,2 % H.**

Analyse II.

0,2172 g Salz gaben 0,3824 g CO_2 = 0,1043 g C = **48,02 % C** und 0,0899 g H_2O = 0,0099 g H = **4,6 % H.**

Berechnet:		Gefunden:	
für die Formel $C_{14}H_{14}S_2O_4Ca$		I.	II.
C_{14} = 168	= 48,00 %.	48,02 %.	48,15 %.
H_{14} = 14	= 4,00 „	4,6 „	4,2 „
S_2 = 64	= 18,28 „		
O_4 = 64	= 18,28 „		
Ca = 40	= 11,42 „		
350	= 100,00 %.		

Ausser dem Calciumsalz wurden noch einige nicht näher untersuchte Salze dargestellt.

Das Lithiumsalz, durch Neutralisieren der freien Säure mit Lithiumkarbonat erhalten, bildet ein weisses, leicht lösliches Pulver, ebenso das Kaliumsalz.

Das Zinksalz entsteht als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Natriumsalzes aus dem Sulfonchlorid.

Eine Probe, dem Reaktionsgemisch vor dem Eintragen der Soda entnommen, wurde filtriert und eingedampft; das o-toluolsulfinsaure Zink krystallisierte zuerst aus, während das leichter lösliche Chlorzink gelöst blieb. Das so gewonnene Salz erwies sich identisch mit dem aus Zinksulfat und o-toluolsulfinsaurem Natrium erhaltenen.

V.

o-Toluolsulfinsäure.

$C_7H_7SO_2H$.

Bei den bisherigen Versuchen war die o-Toluolsulfinsäure immer in öliger oder unreiner Form erhalten und angewandt worden.

Um nun dieselbe in den festen Aggregatzustand und in krystallisierte Gestalt überzuführen, zeigte es sich nach mehreren, in diesem Sinne angestellten Versuchen als das richtigste, von einer konzentrierten Lösung des reinen o-toluolsulfinsauren Natriums auszugehen. Da dies in grösserer Menge darzustellen seiner leichten Löslichkeit wegen schwierig ist, so ist infolgedessen auch die Darstellung einer grösseren Menge reiner fester Säure mit Schwierigkeiten verbunden.

Man erhält die Säure durch Fällen der konzentrierten wässerigen Lösung des reinen Natriumsalzes mit konzentrierter Salzsäure als weisse krümliche Masse, welche durch Filtration getrennt wird. Ein Umkrystallisieren der Säure ist ausgeschlossen, da sie sich einerseits aus allen Lösungsmitteln, welche zu diesem Zwecke

verwandt wurden, wieder ölig abscheidet, andererseits aber durch ihre leichte Zersetzbarkeit Schwierigkeiten bietet. Nur durch wiederholtes Ausfällen der Säure aus dem Natriumsalz und jedesmaliges Überführen der Säure in das Natriumsalz lässt sich schliesslich eine Reinigung erzielen.

Die o-Toluolsulfinsäure bildet weisse, bis gelblich gefärbte, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 80°; sie ist identisch mit der von H. Limpricht an der bereits mehrfach citierten Stelle beschriebenen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, ganz wenig auch in Wasser; jedenfalls kann man der beim Fällen der Säure resultierenden salzsauren, durch Abfiltrieren von jener befreiten Flüssigkeit durch Äther noch einen Teil der Säure entziehen.

Die ausgefällte, abfiltrierte, feste Säure wurde sofort lufttrocken gemacht und analysiert.

Analyse I.

0,1778 g Säure gaben 0,3503 g CO_2 = 0,0955 g C = **53,73 %** C und 0,0856 g H_2O = 0,0095 g H = **5,34 %** H.

Analyse II.

0,2500 g Säure gaben 0,4921 g CO_2 = 0,1342 g C = **53,68 %** C und 0,1177 g H_2O = 0,0131 g H = **5,23 %** H.

Analyse III.

0,2321 g Säure gaben 0,3494 g $BaSO_4$ = 0,0480 g Ba = **20,62 %** Ba.

Analyse IV.

0,2119 g Säure gaben 0,3161 g $BaSO_4$ = 0,0434 g S = **20,48 %** S.

Berechnet:		Gefunden:			
für die Formel $C_7H_8SO_2$		I.	II.	III.	IV.
$C_7 = 84 = 53{,}84\ \%$		53,73	53,68		
$H_8 = 8 = 5{,}14$ „		5,34	5,23		
$S = 32 = 20{,}51$ „				20,62	20,48
$O_2 = 32 = 20{,}51$ „					
$156 = 100{,}00\ \%$.					

Die Säure färbte sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure schmutzig grün. Sie zersetzt sich schon nach ein- bis zweitägigem Liegen an der Luft. So hatte eine Säure, welche zwei Tage gelegen hatte 52,95 % C und 4,0 % H, einen Tag später 50,67 % C und 2,4 % H; der Kohlenstoffgehalt nähert sich dem der Sulfonsäure, welcher 48,8 % beträgt.

Aus ihren anderen Salzen kann man die Sulfinsäure ebenfalls gewinnen, man erhält sie z. B. aus dem Baryumsalz durch Fällen der wässerigen Lösung desselben mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Säure scheidet sich oberhalb des gefällten und am Boden abgesetzten schwefelsauren Baryums in langen, strahlenförmig gruppierten Krystallnadeln ab.

VI.

Verhalten der o-Toluolsulfinsäure beim Kochen mit Wasser. o-Toluoldisulfoxyd.

$(C_7H_7)_2S_2O_2$.

Von C. Pauly und R. Otto ist die Beobachtung gemacht worden[1], dass sich die freien Sulfinsäuren sehr

[1]) Ber. 1876, 444.

leicht in Sulfonsäuren und Disulfoxyde zersetzen. Diese Zersetzung wird vor allen Dingen beim Kochen mit Wasser hervorgerufen, andererseits genügt schon Liegen an der Luft, das Verweilen im Exsikkator über Schwefelsäure oder selbst auch schon das längere Aufbewahren, um eine Zersetzung hevorzurufen.

Die o-Toluolsulfinsäure hatte sich schon bei ihrer Darstellung als ziemlich leicht zersetzbar erwiesen. Um nun die dabei entstehenden Produkte näher kennen zu lernen, wurde eine Quantität derselben mit Wasser ca. 3 Stunden lang gekocht. Es sammelte sich am Boden ein missfarbenes, undurchsichtiges Öl an, welches durch Abgiessen der wässerigen Flüssigkeit und Ausäthern von ihr getrennt wurde. Aus siedendem Alkohol, worin es sich leicht löste, lieferte es helle, glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 95—96 °. Dieselben lösten sich leicht in Alkohol und Äther, und waren unlöslich in Wasser.

Die Zersetzung der Sulfinsäuren beim Kochen mit Wasser geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\,RSO_2H = R_2S_2O_2 + RSO_3H + H_2O.$$

Die wässerige Lösung musste also die o-Toluolsulfonsäure enthalten, während der zuerst ölig abgeschiedene und dann krystallinisch erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 95—96 ° aus o-Toluoldisulfoxyd bestehen musste.

Analyse I.

0,2012 g Substanz gaben 0,4448 g CO_2 = 0,1212 g C = **60,29 %** C und 0,0927 g H_2O = 0,0104 g H = **5,12 %** H.

Analyse II.

0,2342 g Substanz gaben 0,5194 g CO_2 = 0,1417 g C = **60,49** % **C** und 0,1083 g H_2O = 0,0120 g H = **5,14** % **H.**

Analyse III.

0,1897 g Substanz gaben 0,3212 g $BaSO_4$ = 0,0441 g S = **23,28** % **S.**

Berechnet:		Gefunden:		
für die Formel $C_{14}H_{14}S_2O_2$		I.	II.	III.
C_{14} = 168 = 60,43 %		60,29 %	60,49 %	
H_{14} = 14 = 5,04 „		5,12 „	5,14 „	
S_2 = 64 = 23,02 „				23,28 %.
O_2 = 32 = 11,51 „				
278 = 100,00 %.				

Die wässerige Lösung wurde zur Prüfung auf Sulfonsäure mit Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und eingedunstet. Der Rückstand wurde in einem Kolben mit Steigerohr mit Phosphorpentachlorid im Wasserbade unter Umschütteln erhitzt und das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser eingetragen; es schied sich ein bräunliches, dem o-Toluolsulfonchlorid entsprechendes Öl ab, welches sich in das bei 153° schmelzende Amid[1] überführen liess. Demnach hat sich beim Kochen der Sulfinsäure mit Wasser dieselbe in Sulfonsäure und Disulfoxyd zerlegt.

Das o-Toluolsulfoxyd oder der o-Toluolthiosulfonsäure-o-tolyläther bildet helle, glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 95—96°, welche in Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

[1]) Ber. XXII. (1879). 335, pag. 1348.

R. Otto beobachtete, dass die Zersetzung der Sulfinsäuren in Disulfoxyde und Sulfonsäuren beim Abscheiden der Säure aus ihren Natriumsalzen durch Salzsäure eintritt.

Bei der Neutralisation der Sulfinsäure mit Soda wurde ebenfalls das Auftreten eines Nebenproduktes beobachtet und da die daraus erhaltenen Krystalle wie das Disulfoxyd den Schmelzpunkt von 95—96° hatten, so konnte vermutet werden, dass hier ebenfalls Disulfoxyd gebildet sei. In der That stimmten die beiden Körper durchaus überein; die Analyse des Nebenproduktes entsprach der Formel $C_{14}H_{14}S_2O_2$, der unitären Formel des o-Toluoldisulfoxydes.

Die Schwierigkeit, ein reines o-toluolsulfinsaures Natrium zu erhalten, findet durch obige Beobachtung auch ihre Erklärung, indem bei der Neutralisation einer selbst reinen Säure mit Soda immer Sulfonsäure und Natriumsulfonat gebildet wird, welches dem Sulfinate beigemengt ist und sich dann nur durch wiederholtes Umkrystallisieren entfernen lässt.

VII.

Verhalten des o-Toluoldisulfoxydes gegen Zinkstaub.

(Darstellung des o-Thiokresolzinkmercaptides.)

Nach R. Otto[1] sind die Disulfoxyde als ätherartige Verbindungen aufzufassen und es würde demnach das

[1]) Ber. 1876, 444.

o-Toluoldisulfoxyd oder der o-Toluolthiosulfonsäure-o-tolyläther der Formel:

$$C_7H_7SO_2SC_7H_7$$

entsprechen. Dies geht vor allem aus dem Verhalten gegenüber Zinkstaub hervor, indem dabei das Zinksalz der o-Toluolsulfinsäure und das Zinkmercaptid des o-Toluolsulfhydrates entsteht.

Um dies festzustellen wurde das o-Toluoldisulfoxyd mit Zinkstaub in Wasser suspendiert und zum Sieden erhitzt; es schied sich bald eine ölige Substanz aus, welche den überschüssigen Zinkstaub mechanisch beigemengt enthielt. Das allmählich erstarrte Produkt konnte aus Alkohol umkrystallisiert und gereinigt werden.

Es resultierte ein weisslich-graues, undeutlich krystallinisches Pulver; dasselbe gab mit Salzsäure erhitzt eine ölige Abscheidung mit mercaptanartigem Geruch, es bildete also die Zinkverbindung des o-Toluolsulfhydrates von der Formel $(C_7H_7S)_2Zn$.

Aus dem Zinkmercaptid wurde durch Destillation mit Salzsäure das o-Thiokresol als helle, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt bei 188° lag. Auf diesen Körper wird weiter unten näher eingegangen werden.

Aus dem wässerigen Filtrat des Zinkmercaptides schied Natriumkarbonat kohlensaures Zink ab; dieses wurde abfiltriert und hinterliess die eingedunstete Lösung als Rückstand sulfinsaures Natrium.

Die Zersetzung des o-Toluoldisulfoxydes mit Zinkstaub hatte sich also nach folgender Gleichung vollzogen:

$$2\,(C_7H_7SO_2SC_7H_7) + 2\,Zn = \begin{matrix} C_7H_7S \\ C_7H_7S \end{matrix}\!>\!Zn + \begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ C_7H_7SO_2 \end{matrix}\!>\!Zn.$$

VIII.

Verhalten des o-Toluoldisulfoxydes gegen Kalilauge.

(Darstellung des o-Tolyldisulfides.)

([C_7H_7]$_2S_2$).

Über die Art und Weise, wie die Disulfoxyde beim Kochen mit Kalilauge zersetzt werden, haben zwei verschiedene Ansichten geherrscht. Man behauptete zuerst, dass durch Kochen mit Kalilauge neben Disulfid, kleinen Mengen Kaliummercaptid und sulfinsaurem Salz auf sulfonsaures Salz entstehe[1]; später aber haben R. Otto und A. Rössing nachgewiesen, dass dabei überhaupt nicht Sulfonsäure gebildet wird[2]. Der Verlauf der Reaktion geschieht dabei nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} RSO_2 \\ R \end{matrix}\!>\!S + 2\,H_2O = 3\,RSO_2H + RSH.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} RSO_2 \\ R \end{matrix}\!>\!S + \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!>\!S = RSO_2H + R_2S_2.$$

Zunächst entstehen aus zwei Molekülen Disulfoxyd 3 Moleküle Sulfinsäure und 1 Molekül Sulfhydrat; durch Wechselwirkung des letzteren und eines Moleküls unzersetzten Disulfoxyd gehen 1 weiteres Molekül Sulfinsäure und 1 Molekül Disulfid hervor; infolgedessen

[1]) Ber. 1876, 546, pg. 2073.

[2]) Ber. XIX, 8, 264, pg. 1235.

geben 3 Moleküle Disulfoxyd 4 Moleküle Sulfinsäure und 1 Molekül Disulfid.

Was endlich die kleinen Mengen von Mercaptid anbelangt, so sind diese die Produkte einer sekundären Reaktion, indem sie sich aus dem Disulfid unter Einwirkung des Alkalis gemäss folgender Gleichung bilden:

$$3\,R_2S_2 + 2\,H_2O = 3\,RSH + RSO_2H.$$

Dieser Reaktion unterliegt das Disulfid nur in ziemlich verdünnter, alkalischer Lösung, während es von konzentrierten Alkalilaugen kaum angegriffen wird. Infolgedessen muss man, um möglichst günstige Ausbeuten zu erzielen, in konzentrierter Lösung operieren.

Zur Darstellung des o-Toluoldisulfides wurde das o-Toluoldisulfoxyd mit einer Lauge von ca. 1,2 spez. Gew. vermischt und erhitzt; es trat sehr bald eine Reaktion ein, welche sich durch Erwärmen im Dampfbade zu Ende führen liess. Dabei schied sich ein schweres, gelbes Öl ab, welches sich am Boden ansammelte. Nach zweitägigem Stehen wurde dasselbe fest, es wurde von der Flüssigkeit abfiltriert und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert.

In die alkalische Flüssigkeit wurde Kohlensäure eingeleitet, um alles Kaliumhydroxyd in Kaliumkarbonat zu verwandeln, dabei trat der Geruch von o-Thiokresol auf, ein Beweis, dass sich nebenbei Kaliummercaptid gebildet hatte, welches durch Kohlensäure wieder zersetzt wurde. Die Flüssigkeit wurde sodann zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen; der darin lösliche Teil bestand aus sulfinsaurem Kalium.

Der zuerst ölig und dann fest erhaltene Körper musste aus dem o-Toluoldisulfid bestehen.

Analyse I.

0,2174 g Substanz gaben 0,5429 g CO_2 = 0,1481 g C = **68,11 %** C und 0,1123 g H_2O = 0,0125 g H = **5,74 %** H.

Analyse II.

0,1836 g Substanz gaben 0,3508 g $BaSO_4$ = 0,0482 g S = **26,23 %** S.

Analyse III.

0,2679 g Substanz gaben 0,5105 g $BaSO_4$ = 0,0701 g S = **26,19 %** S.

Berechnet:			Gefunden:		
für die Formel $C_{14}H_{14}S_2$			I.	II.	III.
C_{14} = 168 =	68,29 %.		68,11 %.		
H_{14} = 14 =	5,69 „		5,74 „		
S_2 = 64 =	26,02 „			26,23 %.	26,19 %.
246 =	100,00 %.				

Das o-Toluoldisulfid bildet Blättchen von schwach gelblicher Farbe, welche bei 38° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, und ist unlöslich in Wasser.

Man kann zu dem Disulfide noch auf anderen Wegen gelangen und zwar:

1. Aus Sulfinsäure und Sulfhydrat, durch Erhitzen derselben entweder im eingeschlossenen Rohr in alkoholischer Lösung oder bei gewöhnlichem Drucke in wässeriger Lösung.

2. Durch Erhitzen der Sulfonchloride mit Bleimercaptid oder Zinkmercaptid in benzolischer Lösung auf 120° unter Druck.

3. Aus alkoholischer Zinkmercaptidlösung und Disulfoxyd oder Sulfhydrat und Disulfoxyd bei gelindem Erwärmen der alkoholischen Lösung.

Diese drei Methoden führten auch bei dem o-Toluoldisulfid zum Ziele und erwiesen sich die dabei erhaltenen Produkte als identisch mit dem aus Disulfoxyd durch Erhitzen mit Kalilauge erhaltenen Körper.

Nach R. Otto und R. Schiller[1] werden die Disulfide durch Kochen mit Kalilauge in Kaliummercaptid, sulfinsaures Kalium und Wasser gespalten, und zwar verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$2[C_7H_7]_2S_2 + 4KOH =$$
$$3C_7H_7KS + C_7H_7SO_2K + 2H_2O.$$

Das o-Toluoldisulfid zeigte dasselbe Verhalten, indem es mit alkoholischer Ätzkalilösung gekocht neben sulfinsaurem Kalium ein Produkt lieferte, aus welchem Salzsäure o-Thiokresol abschied.

IX.

Reduktion der o-Toluolsulfinsäure mit nascierendem Wasserstoff.

Die Sulfinsäuren werden durch Reduktion mit nascierendem Wasserstoff in das entsprechende Sulfhydrat übergeführt. R. Otto beobachtete[2], dass man zur Ausführung dieser Reaktion am besten von dem

---

[1]) Ber. 476, 441, pag. 1637.
[2]) Ber. 1877, 241.

Natriumsalze ausgeht, indem bei anderen Methoden immer mehr oder weniger Disulfid gebildet wird.

Um die o-Toluolsulfinsäure in das schon bekannte o-Thiokresol überzuführen, wurde das sulfinsaure Natrium nach und nach unter Abkühlung in ein lebhaft Wasserstoff entwickelndes Gemisch von granuliertem Zink und Salzsäure eingetragen und so lange einwirken gelassen, bis alle Sulfinsäure in Disulfid und Sulfhydrat verwandelt ist.

— Wenn man nicht genug abkühlt, so wird ein Teil der Sulfinsäure in Disulfoxyd und nicht reduzierbare Sulfonsäure zersetzt und es treten dadurch Verluste ein. — Hierauf fügt man zu der zweckmässig nur noch wenig freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit Zinkstaub im Überschuss, erwärmt, um die Bildung des Zinkmercaptides zu befördern, und säuert wieder mit Salzsäure an. Das nun entstandene o-Thiokresol destilliert man mit Wasserdämpfen ab.

Das so erhaltene o-Thiokresol bildet eine helle Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, ihr Siedepunkt liegt bei 188°, in einer Kältemischung erstarrt sie zu Blättchen, welche bei 15° schmelzen, und ist somit identisch mit dem von Hübner und Post[1] aus p-Brom-o-Toluolsulfonsäurechlorid erhaltenen Produkte.

Die Bleiverbindung, durch Versetzen der alkoholischen Lösung, mit essigsaurem Blei in alkoholischer Lösung erhalten, bildet ein orangerotes Pulver; die Quecksilberverbindung erhält man durch Fällen der

[1]) Annalen 169, 30.

alkoholischen Lösung des Sulfhydrates mit einer alkoholischen Sublimatlösung; sie krystallisiert aus Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich ist, in langen, feinen, weissen Nadeln.[1]

X.

Reduktion der o-Toluolsulfinsäure durch Schwefelwasserstoff.

Gelegentlich früherer, von mir mit R. Otto unternommener, noch nicht veröffentlichter Versuche wurde die Beobachtung gemacht, dass sich die Sulfinsäuren mit Schwefelwasserstoff zu Polysulfiden reduzieren liessen. Es war in jenem Falle mit der β-Naphtalinsulfinsäure operiert worden und gelangte man zu einem β-Naphtylpentasulfid und β-Naphtyltetrasulfid.

Um das Verhalten der o-Toluolsulfinsäure in diesem Punkte zu prüfen, wurde eine Quantität derselben in Methylalkohol gelöst und ca. 40 Stunden lang mit gewaschenem und getrocknetem Schwefelwasserstoffgas behandelt. In der methyl-alkoholischen Lösung schied sich ein braunes Öl ab, welches mechanisch davon getrennt wurde. Die methylalkoholische Lösung hinterliess nach dem Eindunsten ein Öl, das etwas heller gefärbter als das erstere, direkt abgeschiedene war. Versuche, diese beiden Körper in festem Zustande zu erhalten, führten nicht zum Ziele, indem sie sich aus allen Lösungsmitteln ölig abschieden.

---

[1]) Purgotti, Gazz. chim. XX, 24–32.

Es liess sich aber durch Lösen in Alkohol oder Benzol, Filtrieren und teilweises Verdunsten der Lösung eine Reinigung des Öles erzielen.

Analyse

des direkt aus Methylalkohol abgeschiedenen Produktes nach erfolgter Reinigung desselben durch Lösen in Benzol.

0,2331 g Öl gaben 0,8001 g $BaSO_4$ = 0,1098 g S = **47,12 % S.**

Der Schwefelgehalt von 47,12 % S entspricht der Formel $(C_7H_7)_2S_5$, welche 46,78 % S verlangt.

Analyse

des in Methylalkohol gelöst gebliebenen Produktes nach erfolgter Reinigung durch Lösen in Alkohol.

0,2831 g Öl gaben 0,8582 g $BaSO_4$ = 0,1175 g S = **41,52 % S.**

Der Schwefelgehalt von 41,52 % entspricht der Formel $(C_7H_7)_2S_4$, welche 41,29 % verlangt.

Die auf diese Weise erhaltenen Körper bilden also das o-Tolylpenta- und o-Tolyltetrasulfid.

Das o-Tolylpentasulfid bildet ein dickes, braunes Öl, welches in allen Lösungsmitteln ausser Wasser löslich ist. Seine Abscheidung aus der methylalkoholischen Lösung bei der Bildung erklärt sich daraus, dass das Tetrasulfid in Methylalkohol bedeutend leichter löslich ist, als das Pentasulfid. Bei längerem Stehen verharzt es.

Das Tetrasulfid bildet ein gelbbraunes Öl und ist in allen Lösungsmitteln ausser Wasser löslich.

Beide Körper haben einen zwiebelartigen Geruch und verbrennen mit leuchtender, stark russender Flamme.

Es wurde auch noch versucht, das Tetrasulfid nach der von Claesson[1] angegebenen Methode synthetisch aus Sulfhydrat und einfach Chlorschwefel darzustellen. Die Reaktion verläuft dabei nach folgender Gleichung:

$$2\,C_7H_7SH + S_2Cl_2 = (C_7H_7)_2S_4 + 2\,HCl.$$

Zu diesem Zwecke wurde das o-Thiokresol in einen Kolben gebracht und behutsam die entsprechende Menge Chlorschwefel zugesetzt; es entstand sofort eine lebhafte Reaktion unter starker Entwickelung von Salzsäure. Das Reaktionsprodukt bildet ein gelbes Öl, welches sich identisch mit dem bei der Reduktion der Sulfinsäure mit Schwefelwasserstoff erhaltenen, im Methylalkohol gelöst gebliebenen Körper erwies.

Analyse.

0,3037 g Substanz gaben 0,9111 g $BaSO_4$ = 0,1251 g S = **41,32 % S.**

Die Formel $(C_7H_7)_2S_4 = C_{14}H_{14}S_4$ verlangt 41,29 % S.

XI.

Verhalten des o-toluolsulfinsauren Natriums gegen Chlor, Brom und Jod.

Wie von R. Otto und J. Tröger[2] nachgewiesen, verhalten sich die Sulfinsäuren gegenüber Chlor, Brom

[1]) J. p. Ch. 15, 212.

[2]) Ber. XXIV, 4, 83, pag. 478.

und Jod wie die Hydrüre von Radikalen der Formel $\overset{I}{R}\overset{VI}{S}O_2$, indem bei Einwirkung jener Halogene auf die Alkalisalze der genannten Säuren neben den Halogenverbindungen der Alkalimetalle die entsprechenden Halogenanhydride der Sulfonsäuren entstehen.

Die o-Toluolsulfinsäure zeigte dasselbe Verhalten.

Eine nicht zu verdünnte, wässerige Lösung des o-toluolsulfinsauren Natriums wurde mit Chlorwasser in einem Cylinder geschüttelt. Dabei schieden sich Tropfen eines Öles ab, welches durch Ausäthern der Flüssigkeit entzogen wurde.

Da sich der Körper in das bei 153° schmelzende Amid der o-Toluolsulfonsäure[1] überführen liess, so stellte es somit das o-Toluolsulfonchlorid dar.

Gegen Brom verhält sich das o-toluolsulfinsaure Natrium analog. Die wässerige Lösung desselben ergab beim Schütteln mit Bromwasser eine weissliche, flockige, krystallinische Fällung. Der so entstandene Körper zeigte den Schmelzpunkt 90°.

Analyse I.

0,2984 g Substanz gaben 0,2382 g AgBr = 0,1019 g Br = **33,98 % Br.**

Analyse II.

0,2765 g Substanz gaben 0,2213 g AgBr = 0,0947 g Br = **34,06 % Br.**

Die Formel $C_7H_7SO_2Br$ verlangt 34,17 % Brom.

Es ist also hier das Bromid der o-Toluolsulfonsäure entstanden: dasselbe bildet schwach gelblich gefärbte,

[1]) Ber. XXII (1879), 335, pag. 1349.

bei 90° schmelzende Krystalle, es ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Gegenüber Jod verhält sich die o-Toluolsulfinsäure analog. Zu einer nicht zu konzentrierten, wässerigen Lösung von o-toluolsulfinsaurem Natrium wurde unter Umschütteln alkoholische Jodlösung hinzugegeben; letztere entfärbte sich dabei sehr schnell und es schied sich ein eigelb gefärbtes Produkt ab. Es wurde solange Jodlösung hinzugefügt, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt erschien. Der ausgeschiedene gelbe Körper wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und möglichst schnell lufttrocken zu machen gesucht. Dabei zeigte sich aber, dass der Körper schon nach einstündigem Liegen sich immer dunkler zu färben begann. Dass hier eine Abscheidung von Jod stattfand, ging daraus hervor, dass der Körper, auf mit Stärkelösung getränktes Papier gelegt, dasselbe schon nach einer halben Stunde bläute.

Auf eine nähere Untersuchung musste bei der leichten Zersetzbarkeit verzichtet werden; der Körper ist jedenfalls das Jodid der o-Toluolsulfonsäure; er löst sich leicht in Alkohol und Äther, unlöslich ist er in Wasser.

Nach der Synthese von R. Otto[1] setzen sich bekanntermassen die sulfinsauren Salze mit Halogenalkylen zu Sulfonen um, und zwar nach folgender Gleichung:

$$RSO_2Na + RX_{(Cl,Br,J)} = RSO_2R + NaX.$$

[1]) Ber. XIII (1880), 12, 315. pag. 1272.

Im folgenden mögen einige aus der Wechselwirkung von o-toluolsulfinsaurem Natrium und Halogenalkylen gewonnene Sulfone aufgeführt werden. Da dieselben meist Öle bilden, so muss zu ihrer Reindarstellung das sulfinsaure Salz im Überschuss verwandt werden, da die Öle sich schwer von den überschüssigen Halogenalkylen trennen lassen würden.

XII.

Methyl-o-tolylsulfon.

$C_7 H_7 SO_2 CH_3$.

Eine alkoholische Lösung von o-toluolsulfinsaurem Natrium (1 Mol.) wurde mit Jodmethyl (1 Mol.) im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde sodann mit Wasser versetzt und der darin unlösliche Anteil durch Schütteln mit Äther entzogen. Beim Verdunsten desselben hinterblieb ein durchsichtiges, goldgelbes Öl, welches sich weder durch eine Kältemischung noch durch längeres Stehenlassen in den festen Aggregatzustand überführen liess.

Wie nachstehende Analysen zeigen, liegt in dem Reaktionsprodukt das Methyl-o-tolylsulfon vor.

Analyse I.

0,2881 g Sulfon gaben 0,5946 g CO_2 = 0,1622 g C = **56,29 % C** und 0,1582 g H_2O = 0,0176 g H = **6,10 % H.**

Analyse II.

0,2486 g Sulfon gaben 0,5134 g CO_2 = 0,1400 g C

= **56,32 %** C und 0,1327 g H_2O = 0,0149 g H = **5,93 %** H.

Analyse III.

0,2731 g Sulfon gaben 0,3793 g $BaSO_4$ = 0,0521 g S = **19,07 %** S.

	Berechnet:	Gefunden:		
für die Formel	$C_8H_{10}SO_2$	I.	II.	III.
C_8 = 96 =	56,48 %.	56,29 %.	56,32 %.	
H_{10} = 10 =	5,88 „	6,10 „	5,03 „	
S = 32 =	18,82 „			19,07 %.
O_2 = 32 =	18,82 „			
170 =	100,00 %.			

XIII.

Äthyl-o-tolylsulfon.

$C_7H_7SO_2C_2H_5$.

Das Äthylsulfon wurde durch ca. zwanzigstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung der äquivalenten Mengen von sulfinsaurem Natrium und Äthylbromid erhalten, und zwar auf dem Wasserbade. Es bildet ein goldgelbes Öl.

Analyse I.

0,3082 g Sulfon gaben 0,6615 g CO_2 = 0,1804 g C = **58,54 %** C und 0,1847 g H_2O = 0,0205 g H = **6,60 %** H.

Analyse II.

0,2703 g Sulfon gaben 0,5799 g CO_2 = 0,1883 g C = **58,51 %** C und 0,1614 g H_2O = 0,5179 g H = **6,62 %** H.

Analyse III.

0,1976 g Sulfon gaben 0,2516 g $BaSO_4$ = 0,0345 g S = **17,48 % S.**

	Berechnet:		Gefunden:		
für die Formel $C_9H_{12}SO_2$			I.	II.	III.
C_9 =	108 =	58,69 %.	58,54 %.	58,51 %.	
H_{12} =	12 =	6,53 „	6,60 „	6,62 „	
S =	32 =	17,39 „			17,48 %.
O_2 =	32 =	17,39 „			
	184 =	100,00 %.			

XIV.

Normales Propyl-o-tolylsulfon.

$CH_3.CH_2.CH_2SO_2C_7H_7 = C_3H_7SO_2C_7H_7$.

Dasselbe wurde aus sulfinsaurem Natrium und normalem Propylbromid erhalten. Es bildet ein gelbes Öl.

Analyse I.

0,2373 g Sulfon gaben 0,5287 g CO_2 = 0,1441 g C = **60,50 % C** und 0,1538 g H_2O = 0,0171 g H = **7,21 % H.**

Analyse II.

0,1978 g Sulfon gaben 0,2339 g $BaSO_4$ = 0,0321 g S = **16,23 % S.**

Berechnet:			Gefunden:	
für die Formel $C_{10}H_{14}SO_2$			I.	II.
C_{10} = 120	=	66,61 %.	60,50 %.	
H_{14} = 14	=	7,07 „	7,21 „	
S = 32	=	16,16 „		16,32 %.
O_2 = 32	=	16,16 „		
198	=	100,00 %.		

XV.

Isopropyl-o-tolylsulfon.

$(CH_3)_2.CH(SO_2C_7H_7).$ = $C_8H_7SO_2C_7H_7$.

Aus Isopropylbromid und sulfinsaurem Natrium wurde das sekundäre Propylsulfon als gelbes Öl erhalten.

Analyse I.

0,2078 g Substanz gaben 0,5066 g CO_2 = 0,1381 g C = **66,49** % C und 0,1300 g H_2O = 0,0144 g H = **6,95** % H.

Analyse II.

0,2134 g Sulfon gaben 0,2535 g $BaSO_4$ = 0,0348 g S = **16,31** % S.

Berechnet:			Gefunden:	
für die Formel $C_{10}H_{14}SO_2$			I.	II.
C_{10} = 120	=	66,61 %.	66,49 %.	
H_{14} = 14	=	7,07 „	6,95 „	
S = 32	=	16,16 „		16,31 %.
O_2 = 32	=	16,16 „		
198	=	100,00 %		

XVI.

Normales Butyl-o-tolylsulfon.

$CH_3 . CH_2 . CH_2 CH_2 SO_2 C_7 H_7 = C_4 H_9 SO_2 C_7 H_7$.

Das normale Butyl-o-tolylsulfon wurde aus normalem Butylbromid und sulfinsaurem Natrium als gelbes Öl erhalten.

Analyse I.

0,1923 g Sulfon gaben 0,4377 g CO_2 = 0,1193 g C = **62,08 %** C und 0,1319 g H_2O = 0,0146 g H = **7,62 %** H.

Analyse II.

0,2017 g Sulfon gaben 0,2287 g $BaSO_4$ = 0,0285 g S = **15,21 %** S.

Berechnet:			Gefunden:	
für die Formel $C_{11} H_{16} SO_2$			I.	II.
C_{11} = 132 =	62,26 %.		62,08 %.	
H_{16} = 16 =	7,56 „		7,62 „	
S = 32 =	15,09 „			15,21 %.
O_2 = 32 =	15,09 „			
212 =	100,00 %.			

XVII.

Isobutyl-o-tolylsulfon.

$(CH_3)_2 CH . CH_2 SO_2 C_7 H_7 = C_9 H_9 . SO_2 . C_7 H_7$.

In analoger Weise, wie das normale Butylsulfon aus Isobutylbromid erhalten, bildet dasselbe ein hellgelbes Öl.

Analyse I.

0,2211 g Sulfon gaben 0,5035 g CO_2 = 0,1373 g C = **62,11 %** C und 0,1534 g H_2O = 0,0470 g H = **7,71 %** H.

Analyse II.

0,1876 g Sulfon gaben 0,2075 g $BaSO_4$ = 0,0314 g S = **15,18 %** S.

Berechnet:			Gefunden:	
für die Formel $C_{11}H_{16}SO_2$			I.	II.
C_{11} = 132 =	62,26 %.		62,11 %.	
H_{16} = 16 =	7,56 „		7,71 „	
S = 32 =	15,09 „			15,18 %.
O_2 = 32 =	15,09 „			
212 =	100,00 %.			

XVIII.

Normales Amyl-o-tolylsulfon.

$CH_3(CH_2)_3CH_2SO_2C_7H_7 = C_5H_{11}SO_2C_7H_7$.

Aus Amylbromid und sulfinsaurem Natrium in analoger Weise erhalten, bildet es ein hellbraunes Öl.

Analyse I.

0,1746 g Sulfon geben 0,4116 g CO_2 = 0,1123 g C = **63,64 %** C und 0,1281 g H_2O = 0,0142 g H = **8,07 %** H.

Analyse II.

0,2247 g Sulfon gaben 0,2336 g $BaSO_4$ = 0,0321 g S = **14,27 %** S.

Berechnet:			Gefunden:	
für die Formel $C_{12}H_{18}SO_2$			I.	II.
C_{12}	= 144 =	63,72 %.	63,64 %.	
H_{18}	= 18 =	7,96 „	8,07 „	
S	= 32 =	14,16 „		14,27 %.
O_2	= 32 =	14,16 „		
	226 =	100,00 %.		

XIX.

β-Hexyl-o-tolylsulfon

$C_4H_9.CH(SO_2C_7H_7)CH_3 = C_6H_{13}SO_2C_7H_7$.

Es wurde aus sekundärem Hexyljodid und sulfinsaurem Natrium, welche in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wurden, als braunes Öl erhalten.

Analyse I.

0,1973 g Sulfon gaben 0,4694 g CO_2 = 0,1280 g C = **64,88 %** C und 0,1501 g H_2O = 0,0167 g H = **8,34 %** H.

Analyse II.

0,2182 g Sulfon gaben 0,2094 g $BaSO_4$ = 0,0288 g S = **13,52 %** S.

Berechnet:			Gefunden:	
für die Formel $C_{13}H_{20}SO_2$			I.	II.
C_{13}	= 156 =	65,00 %.	64,88 %.	
H_{20}	= 20 =	8,34 „	8,45 „	
S	= 32 =	13,33 „		13,52 %.
O_2	= 32 =	13,33 „		
	240 =	100,00 %.		

XX.

Cetyl-o-tolylsulfon.

$C_{16}H_{33}SO_2C_7H_7$.

Aus sulfinsaurem Natrium und Cetyljodid, deren äquimolekulare Mengen in alkoholischer Lösung circa 30 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurden, schied sich beim Erkalten des Gemisches reichlich ein gelblich weisser, flockiger Körper ab. Aus Alkohol krystallisierte er in feinen Krystallnadeln, welche zu warzenförmigen Gruppen vereinigt waren und bei 65° schmolzen. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_{23}H_{40}SO_2$, die unitäre Formel des Cetyl-o-tolylsulfons.

Analyse I.

0,1300 g Sulfon gaben 0,3460 g CO_2 = 0,0944 g C = **72,60 %** C und 0,1226 g H_2O = 0,0136 g H = **10,48 %** H.

Analyse II.

0,1567 g Sulfon gaben 0,4166 g CO_2 = 0,1136 g C = **72,51 %** C und 0,1491 g H_2O = 0,0166 g H = **10,57 %** H.

Analyse III.

0,1628 g Sulfon gaben 0,1020 g $BaSO_4$ = 0,0140 g S = **8,60 %** S.

Berechnet:			Gefunden:		
für die Formel $C_{23}H_{40}SO_2$			I.	II.	III.
C_{23} = 276	=	72,63 %.	72,60 %.	72,51 %.	
H_{40} = 40	=	10,51 „	10,48 „	10,57 „	
S = 32	=	8,43 „			8,60 %.
O_2 = 32	=	8,43 „			
380	=	100,00 %.			

XXI.

Benzyl-o-tolylsulfon.

$C_7H_7SO_2C_6H_5CH_2$.

Das Benzyl-o-tolylsulfon wurde durch Erhitzen der äquimolekularen Mengen von sulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid gewonnen; es bildet ein dunkelgelbes, scharf riechendes Öl.

Analyse I.

0,1634 g Sulfon gaben 0.4093 g CO_2 = 0.1116 g C = **68,32 % C** und 0,0831 g H_2O = 0,0092 g H = **5,65 % H.**

Analyse II.

0,2132 g gaben 0,2002 g $BaSO_4$ = 0,0275 g S = **12,89 % S.**

Berechnet:			Gefunden:	
für die Formel $C_{14}H_{14}SO_2$			I.	II.
C_{14} = 168 =	68,29 %		68,32 %	
H_{14} = 14 =	5,61 „		5,65 „	
S = 32 =	13,05 „			12,89 %
O_2 = 32 =	13,05 „			
246 =	100,00 %			

Allgemeines über die Monosulfone.

Verhalten derselben gegen Alkalien und reduzierende Agentien.

Die bis jetzt erwähnten Monosulfone sind bis auf das Cetylsulfon ölige Körper. Sie lassen sich nicht destillieren, indem sie sich schon beim Erwärmen auf

150° unter Braunfärbung und Entwickelung weisser Dämpfe zersetzen.

Zur Prüfung auf Verseifbarkeit wurden abgewogene Mengen der Sulfone mit einer abgewogenen Menge Normalnatronlauge mehrere Stunden gekocht. Beim Zurücktitrieren der Lauge wurde jedesmal die, der angewandten Menge derselben entsprechenden Cubikcentimeter-Normalsalzsäure verbraucht.

Die Sulfone waren also jedesmal unverändert geblieben, und sind infolgedessen als „nicht verseifbar“ anzusehen.

Ein gleiches negatives Resultat ergaben die Versuche, die Sulfone durch Einwirkung reduzierender Agentien zu reduzieren.

Sie wurden zu diesem Zwecke in ein lebhaft Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zink und Salzsäure eingetragen und längere Zeit der Einwirkung desselben überlassen; es fand jedoch dabei keine Veränderung statt.

XXIII.

Äthylendi-o-tolylsulfon.

$$\begin{array}{l} CH_2 - SO_2C_7H_7 \\ | \\ CH_2 - SO_2C_7H_7. \end{array}$$

Sulfone mit divalenten Alkylen sind schon von Everlöf[1] dargestellt worden; R. Otto und H. Damm-

[1]) Ber. IV, 716.

köhler[1] haben dieselben zuerst durch Behandeln der sulfinsauren Alkalisalze mit Äthylenhaloiden erhalten.

Das Äthylendi-o-tolylsulfon wurde folgendermassen gewonnen:

Sulfinsaures Natrium (1 Mol.) und Äthylenbromid (2 Mol.) werden ca. 20 Stunden lang auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung erhitzt. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich ein weisser, flockiger Körper ab, derselbe ist das Äthylendi-o-tolylsulfon. Es bildet, aus Methylalkohol umkrystallisiert, feine weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 94 - 95°, welche sich in Alkohol und Äther leicht lösen, in Wasser aber unlöslich sind.

Analyse I.

0,1216 g Substanz gaben 0,2523 g CO_2 = 0,0688 g C = **56,51 %** C und 0,0423 g H_2O = 0,0047 g H = **5,70 %** H.

Analyse II.

0,1866 g Sulfon gaben 0,3864 g CO_2 = 0,1054 g C = **56,71 %** C und 0,0912 g H_2O = 0,0010 g H = **5,43 %** H.

Analyse III.

0,2012 g Sulfon gaben 0,2804 g $BaSO_4$ = 0,1385 g S = **19,13 %** S.

---

[1]) J. p. Ch. 1884, 30.

	Berechnet:		Gefunden:		
für die Formel $C_{16}H_{18}S_2O_4$			I.	II.	III.
C_{16} = 192 =		56,80 %.	56,51 %.	56,71 %.	
H_{18} = 18 =		5,32 „	5,70 „	5,43 „	
S_2 = 64 =		18,94 „			19,13 %.
O_4 = 64 =		18,94 „			
338 =		100,00 %.			

XXIV.

Verhalten des Äthylendi-o-tolylsulfons gegen nascierenden Wasserstoff.

Wie bei Gelegenheit der Besprechung der Monosulfone nachgewiesen, verhalten sich dieselben indifferent gegen nascierenden Wasserstoff.

Um das Verhalten des Äthylendi-o-tolylsulfons in diesem Punkte zu prüfen, wurde dasselbe in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und durch Zusatz von granuliertem Zink mehrere Tage unter gelindem Erwärmen am Rückflusskühler der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff ausgesetzt. Aus der resultierenden alkoholischen Flüssigkeit wurde fast die gesamte Menge des zur Anwendung gekommenen, bei 94—95° schmelzenden Sulfons wiedergewonnen. Dasselbe war also unverändert geblieben; das Äthylendi-o-tolylsulfon verhält sich also gegen nascierenden Wasserstoff in saurer Lösung indifferent.

XXV.

Verhalten des Äthylendi-o-tolylsulfons gegen Kalilauge.

o-Tolylsulfonäthylalkohol.

$$\begin{array}{l} CH_2 - SO_2C_7H_7 \\ | \\ CH_2 \text{————} OH. \end{array}$$

Die Monosulfone wurden von Alkalien beim Kochen nicht angegriffen. In den Disulfonen soll nach R. Otto[1] durch Kochen mit Kalilauge die eine Sulfongruppe durch Hydroxyl ersetzt werden. Es müsste also aus dem Äthylendi-o-tolylsulfon ein o-Tolylsulfonäthylalkohol (Oxyäthyl-o-tolylsulfon) entstehen und zwar nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_7H_7 \\ | \\ CH_2SO_2C_7H_7 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_2SO_2C_7H_7 \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} + C_7H_7SO_2K.$$

Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche bestätigten diese Vermutung.

Es wurde eine Quantität des Sulfons mit der entsprechenden Menge $33^1/_3$ %iger Kalilauge bis zur völligen Lösung des Sulfons zum Sieden erhitzt, hierauf die Flüssigkeit nach dem Erkalten mehrere Mal mit Äther ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb als Rückstand ein farbloses Öl, während in der wässerigen Flüssigkeit Sulfinat nachgewiesen werden konnte. Die Analyse stimmte zu der Formel $C_2H_4(OH)SO_2C_7H_7$.

[1]) J. p. Ch. 1884, 30.

Analyse.

0,2642 g Substanz gaben 0,5177 g CO_2 = 0,1412 g C = **53,82 %** C und 0,1448 g H_2O = 0,0161 g H = **6,13 %** H.

Die Formel $C_9H_{12}SO_3$ verlangt 54,00 % C und 6,00 % H.

Der o-Tolylsulfonäthylalkohol oder das Oxyäthyl-o-tolylsulfon ist ein farbloses und geruchloses Öl von Syrupkonsistenz und neutraler Reaktion. In Alkohol und Benzol ist es leicht löslich, weniger leicht in Äther, wenig in Wasser, mehr in alkalihaltigem Wasser. Dasselbe scheint sich ohne Zersetzung destillieren zu lassen.

Dass in der besprochenen Verbindung ein Alkohol vorliegt, geht aus dem Verhalten gegenüber Acetylchlorid hervor, mit dem sie unter lebhafter Salzsäureentwickelung reagiert, indem jedenfalls ein Ester des Alkohols entsteht.

XXVI.

Propylendi-o-tolylsulfon.

$$\begin{array}{l} CH(SO_2C_7H_7)CH_3 \\ | \\ CH_2SO_2C_7H_7. \end{array}$$

Aus sulfinsaurem Natrium (1 Mol.) und Propylenbromid (2 Mol.) wird durch ca. 40stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade das Propylendi-o-tolylsulfon als syrupöses, braunes Öl erhalten.

Analyse.

0,3030 g Sulfon gaben 0,6418 g CO_2 = 0,1751 g C

= **57,77 %** C und 0,1578 g H_2O = 0,0176 g H = **5,82 %** H.

Die Formel $C_{17}H_{20}S_2O_4$ verlangt 57,95 % C und 5,69 % H.

XXVII.

Trimethylendi-o-tolylsulfon.

$$\begin{array}{l} CH_2 - SO_2C_7H_7 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 - SO_2C_7H_7. \end{array}$$

Aus Trimethylenbromid und sulfinsaurem Salz gewinnt man das Trimethylendi-o-tolylsulfon als gelbbraunes, dickflüssiges Öl.

Analyse.

0,2391 g Sulfon gaben 0,5068 g CO_2 = 0,1750 g C = **57,81 %** C und 0,1261 g H_2O = 0,0140 g H = **5,86 %** H.

Die Formel $C_{17}H_{20}S_2O_4$ verlangt 57,95 % C und 5,69 % H.

XXVIII.

Allyltri-o-tolylsulfon.

$C_3H_5(SO_2C_7H_7)_3$.

Durch Erhitzen von Allyltribromid (1 Mol.) und sulfinsaurem Natrium (3 Mol.) in alkoholischer Lösung ca. 8 Stunden lang auf 120° im geschlossenen Rohre entstand das Allyltri-o-tolylsulfon. Dasselbe bildet ein

ziemlich farbloses, stechend riechendes Öl. Bei längerem Stehen bräunte es sich zunächst und verharzt schliesslich.

Analyse.

0,1348 g Sulfon gaben 0,2803 g CO_2 = 0,0746 g C = **56,71** % C und 0,0615 g H_2O = 0,0068 g H = **5,29** % H.

Die Formel $C_{24}H_{26}S_3O_6$ verlangt 56,92 % C und 5,14 % H.

XXIX.

Allyl-o-tolylsulfon.

$C_3H_5SO_2C_7H_7$.

Die ersten Versuche, ungesättigte Sulfone darzustellen, rühren von Authenrieth her; besser und glücklicher ist die Darstellung derselben R. Otto und Schaffair[1] gelungen, welche über das Allylphenylsulfon und das Allyl-p-tolylsulfon berichtet haben.

In folgendem soll kurz auf das Allyl-o-tolylsulfon eingegangen werden. Erhalten wurde dasselbe durch ca. 40stündiges Erhitzen von trocknem sulfinsaurem Natrium mit Allylbromid oder beider in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das Allylbromid, welches noch unzersetzt ist, ab und versetzt mit Wasser. Das ölig abgeschiedene Sulfon wird der Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen; die getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein braunes Öl, welches

[1]) Annalen 283, pag. 181.

der Analyse nach das Allyl-o-tolylsulfon bildet. Es ist in allen Lösungsmitteln ausser Wasser löslich.

Analyse I.

0,2677 g Sulfon gaben 0,5998 g CO_2 = 0,1636 g C = **61,11 %** C und 0,1501 g H_2O = 0,0167 g H = **6,12 %** H.

Analyse II.

0,3200 g Sulfon gaben 0,7190 g CO_2 = 0,1961 g C = **61,28 %** C und 0,1737 g H_2O = 0,0193 g H = **6,03 %** H.

Analyse III.

0,2584 g Sulfon gaben 0,3061 g $BaSO_4$ = 0,0420 g S = **16,49 %** S.

Berechnet:		Gefunden:		
für die Formel $C_{10}H_{12}SO_2$		I.	II.	III.
C_{10} = 120 =	61,22 %	61,11 %	61,28 %	—
H_{12} = 12 =	6,12 „	6,23 „	6,03 „	—
S = 32 =	16,33 „	—	—	16,49 %.
O_2 = 32 =	16,33 „	—	—	—
196 =	100,00 %.			

XXX.

Verhalten des Allyl-o-tolylsulfons gegen Brom.

Die ungesättigten Sulfone nehmen sehr leicht je zwei Atome Brom auf und werden dadurch in Bromadditionsprodukte übergeführt gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2SO_2C_7H_7 \end{array} + 2\,Br = \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2SO_2C_7H_7. \end{array}$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde das Sulfon in Eisessig gelöst und langsam Brom hinzugegeben. Die Addition desselben vollzieht sich sogleich unter ziemlicher Wärmeentwickelung. Nach dem Erkalten wird mit Wasser gefällt; dabei scheidet sich ein rotgelbes Öl aus, welches zunächst mechanisch von der Flüssigkeit getrennt wurde. Dieses Öl wurde auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, um überschüssiges Brom zu entfernen. Beim Erkalten erstarrt das Öl allmählich und giebt, in heissem Alkohol aufgenommen, beim Verdunsten desselben zu sternförmigen Gruppen vereinigte Krystalle, welche sich der Beilsteinschen Probe gegenüber als halogenhaltig erwiesen. Sie bestehen aus dem Allyl-o-tolylsulfondibromid und schmelzen bei 84°. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Analyse I.

0,2481 g Substanz gaben 0,2612 g AgBr = 0,1113 g Br = 44,81 % **Br.**

Analyse II.

0,1976 g Substanz gaben 0,2088 g AgBr = 0,0887 g Br = 44,98 % **Br.**

Die Formel $C_{10}H_{12}SO_2Br_2$ verlangt 44,94 % Br.

XXXI.

Verhalten des Allyl-o-tolylsulfondibromides gegen Wasser.

Unter gewöhnlichem Druck wirkte Wasser bei 100° nicht auf das Dibromid ein. Bei ca. 10stündigem

Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 120° jedoch fand eine Zersetzung statt, indem sich lange nadelförmige Krystalle abschieden. Die in der Röhre enthaltene Flüssigkeit reagierte stark sauer infolge ihres Gehaltes an Bromwasserstoff. Die ausgeschiedenen Nadeln wurden mit Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten kleine bei 120° schmelzende Krystalle, die sich der Beilstein'schen Probe gegenüber als halogenfrei zeigten. Sie lösen sich in heissem Wasser, Äther und Alkohol.

Da diese Umsetzung nur sehr schwierig vor sich geht und eine relativ geringe Menge des bromfreien Produktes ergiebt, so musste auf eine eingehendere Untersuchung dieses Körpers verzichtet werden; es scheint jedoch die Bildung von Bromwasserstoffsäure für einen Austausch der Bromatome gegen Hydroxyl zu sprechen.

XXXII.

Verhalten des Allyl-o-tolylsulfons gegen Bromwasserstoffsäure.

Monobrompropyl-o-tolylsulfon.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\,Br \\ | \\ CH_2SO_2C_7H_7. \end{array}$$

Die ungesättigten Sulfone zeigen auch das Bestreben, die Halogenwasserstoffsäuren zu addieren. Um nun zu dem Bromwasserstoffadditionsprodukte des Allyl-o-tolylsulfons zu gelangen, wurde dasselbe in Eisessig

gelöst, welcher mit Bromwasserstoffgas gesättigt war, und ca. 8 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 160 ° erhitzt. Nach dem Öffnen wurde der Inhalt mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Öl teils mechanisch, teils durch Ausäthern von der Flüssigkeit getrennt. Hierauf wurde längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um alle Essigsäure und Bromwasserstoffsäure zu verjagen, und dann in Alkohol aufgenommen. Hieraus schied sich beim Verdunsten ein Öl ab, welches sich der Beilsteinschen Probe gegenüber als halogenhaltig zeigte.

Die analytischen Resultate stimmten zu der Formel

$$C_{10}H_{13}SO_2Br = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2SO_2C_7H_7. \end{array}$$

Es liegt also in diesem Körper das Bromwasserstoff-Additionsprodukt des Allyl-o-tolylsulfons oder das Monobrompropyl-o-tolylsulfon vor.

Analyse I.

0,3419 g Substanz gaben 0,2287 g AgBr = 0,0973 g Br = **28,47 % Br.**

Analyse II.

0,2103 g Substanz gaben 0,1414 g AgBr = 0,0602 g Br = **28,61 % Br.**

Die Formel $C_{10}H_{13}SO_2Br$ verlangt 28,52 % Br.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der Herzoglich-Technischen Hochschule zu Braunschweig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Geheimer Hofrat und Geheimer Medicinalrat Professor Dr. Robert Otto und Professor Dr. Heinrich Beckurts, sowie vor allem Herrn Privatdocenten und Assistenten Dr. phil. Julius Troeger für die mir von ihrer Seite durch Rat und That zu Teil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.